

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-2-20-42>



Влияние состава порошковой шихты на структуру и свойства твердого сплава T15K6

А. М. Алимжанова¹, Ж. В. Еремеева² ✉, А. В. Ножкина², В. В. Левина²,
Н. М. Ниткин³, В. Л. Орлов³

¹ Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан
ул. Жандосова, д. 67, г. Алматы 050036, Республика Казахстан

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
Ленинский пр-т, д. 4, г. Москва 119049, Российская Федерация

³ Московский политехнический университет
ул. Большая Семёновская, д. 38, г. Москва 107023, Российская Федерация

✉ e-mail: eremeeva-shanna@yandex.ru

Резюме

Цель исследования – определить влияние наноразмерных добавок на структуру и свойства твердого сплава T15K6.

Методы. Данные исследования проводились на электронном микроскопе марки S-3400N. Изучены механические и физические свойства и структура твердого сплава системы WC-TiC-Co на примере T15K6 при введении в исходную шихту наноразмерного порошка вольфрама и наноразмерного порошка карбида вольфрама с осажденным на нем кобальтом на оптическом и электронном микроскопе. Проведен рентгеноспектральный анализ полученных образцов твердого сплава марки T15K6 на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4.

Результаты. Исследован твердый сплав системы WC-TiC-Co при введении в исходную шихту наноразмерного порошка вольфрама, а также при введении наноразмерного карбида вольфрама с осажденным на его поверхности кобальтом. В работе было проведено изучение используемых порошков вольфрама, нановольфрама, кобальта, карбида титана, карбида вольфрама, нанопорошка карбида вольфрама, а также проводилось изучение микроструктуры полученных твердых сплавов. Показано, что коэрцитивная сила сплава T15K6 зависит от размера участков кобальтовой фазы в сплаве, измерение ее величины позволяет судить о размере карбидных зерен. Для повышения прочностных свойств твердых сплавов системы WC-TiC-Co рекомендуется введение наноразмерных добавок WC либо нанопорошка WC с осажденным кобальтом.

Заключение. Для повышения прочностных свойств твердых сплавов системы WC-TiC-Co рекомендуется введение наноразмерных добавок WC либо нанопорошка WC с осажденным кобальтом. Введение в состав порошковой шихты твердого сплава T15K6 данных добавок ведет к увеличению предела прочности на изгиб на 15%. Введение наноразмерных добавок WC либо нанопорошка WC с осажденным кобальтом позволяет получать мелкозернистую структуру с размером зерен не более 4–6 мкм.

Ключевые слова: твердый сплав; наноразмерный порошок; вольфрам; карбид вольфрама; прессование; спекание; твердость; коэрцитивная сила.

Финансирование: Работа проведена в рамках программно-целевого финансирования НТП «Создание новых композиционных материалов с высокими эксплуатационными свойствами на основе редких и редкоземельных элементов» Комитета индустриального развития Министерства индустрии и инфраструктурного развития Республики Казахстан.

Конфликт интересов: Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

Для цитирования: Влияние состава порошковой шихты на структуру и свойства твердого сплава Т15К6 / А. М. Алимжанова, Ж. В. Еремеева, А. В. Ножкина, В. В. Левина, Н. М. Ниткин, В. Л. Орлов // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2023. Т. 13, № 2. С. 20–42. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-2-20-42>.

Поступила в редакцию 29.03.2023

Подписана в печать 24.04.2023

Опубликована 30.05.2023

Influence of Powder Charge Composition on the Structure and Properties of T15K6 Hard Alloy

Aliya M. Alimzhanova¹, Zhanna V. Eremeeva² ✉, Alla V. Nozhkina², Vera V. Levina², Nikolay M. Nitkin³, Vadim L. Orlov³

¹ National Center for Complex Processing of Mineral Raw Materials of the Republic of Kazakhstan
67 Zhandosov Str., Almaty 050036, Republic of Kazakhstan

² National Research Technological University MISiS
4 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation

³ Moscow Polytechnic University
38 Bolshaya Semyonovskaya Str., Moscow 107023, Russian Federation

✉ e-mail: eremeeva-shanna@yandex.ru

Abstract

The purpose of the study is to determine the effect of nanosized additives on the structure and properties of the T15K6 hard alloy.

Methods. These studies were carried out using an S-3400N electron microscope. The mechanical and physical properties of the structure of a hard alloy of the WC-TiC-Co system were studied using the example of T15K6 when nanosized tungsten powder and nanosized tungsten carbide powder with cobalt deposited on it were introduced into the initial charge using an optical and electron microscope; An X-ray spectrum analysis of the obtained samples of the T15K6 hard alloy was carried out on a DRON-4 X-ray diffractometer.

Results. A hard alloy of the WC-TiC-Co system was studied with the introduction of nanosized tungsten powder into the initial charge, as well as with the introduction of nanosized tungsten carbide with cobalt deposited on its surface. In the work, the used powders of tungsten, nano-tungsten, cobalt, titanium carbide, tungsten carbide, nano-powder of tungsten carbide were studied, and the microstructure of the obtained hard alloys was also studied. It is shown that the coercive force of the T15K6 alloy depends on the size of the cobalt phase regions in the alloy; measuring its value makes it possible to judge the size of carbide grains. To improve the strength properties of hard alloys of the WC-TiC-Co system, it is recommended to introduce nanosized WC additives or WC nanopowder with deposited cobalt.

Conclusion. To improve the strength properties of hard alloys of the WC-TiC-Co system, it is recommended to introduce nanosized WC additives or WC nanopowder with deposited cobalt. The introduction of these additives into the composition of the powder charge of the T15K6 hard alloy leads to an increase in the ultimate bending strength by 15%. The introduction of nanosized WC additives or WC nanopowder with deposited cobalt makes it possible to obtain a fine-grained structure with a grain size of no more than 4–6 μm.

Keywords: hard alloy; nanopowder; tungsten; tungsten carbide; pressing; sintering; hardness; coercive force.

Funding: The work was carried out within the framework of program-targeted financing of the Scientific and Technical Proceedings Program "Creation of new composite materials with high performance properties based on rare and rare earth elements" of the Industrial Development Committee of the Ministry of Industry and Infrastructure Development of the Republic of Kazakhstan.

Conflict of interest: The authors declare the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.

For citation: Alimzhanova A. M., Ereemeeva Zh. V., Nozhkina A. V., Levina V. V., Nitkin N. M., Orlov V. L. Influence of Powder Charge Composition on the Structure and Properties of T15K6 Hard Alloy. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2023; 13(2): 20–42. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2023-13-2-20-42>

Received 29.03.2023

Accepted 24.04.2023

Published 30.05.2023

Введение

Развитие инструментального производства при внедрении прогрессивных технологий и инструментов, а также результатов научных разработок по данной тематике ведет к применению новых исходных порошков и материалов [1–6].

Улучшение эксплуатационных свойств твердых сплавов приобретает особое значение для современной машиностроительной, горнодобывающей и ядерной промышленности [4–8]. Они применяются как режущий инструмент, буровой и штамповый инструмент, для бесстружковой обработки, для службы при достаточно высокой температуре, агрессивных средах, атомной и космической технике, при работе с применением высоких давлений измерительного инструмента, в вакууме, электротехнике и др.

В настоящее время твердосплавный инструмент требует повышенного качества, что позволит в большинстве случаев улучшить эффективность и качество обработки резанием, практически не меняя стоимости оборудования, а также значительно повысить производительность труда [8–14].

Твердые сплавы системы WC–TiC–Co являются своеобразной заменой твердых сплавов системы WC–Co, но в то же время они обладают повышенной твердостью и наиболее часто применяются для чистового и получистового точения различных марок сталей. Перспективным направлением работы для этой группы твердых сплавов является повышение их прочности на трехточечный изгиб, а также уменьшение интенсивности их износа при обработке резанием [12–18].

Многочисленными исследователями как в России [16–24], так и за рубежом [23–28] даны описания различных технологических приемов с целью получения гомогенных твердых сплавов, в основном ведутся работы по установлению наиболее благоприятного фазового состава твердых сплавов [17] и наиболее рациональных технологических режимов их получения [15; 17; 22]. Многие исследователи подчеркивают, что наиболее отрицательное влияние на структуру и свойства оказывает наличие свободного углерода и наличие хрупкой η фазы, что приводит к заметному снижению механических и эксплуатационных свойств [27–30]. Многие исследователи стремятся создать твердые сплавы с заданной структурой [7; 10; 14; 20]. Также в последние годы имеют место работы по получению твердых сплавов с наноразмерными составляющими или же наноструктурированные твердые сплавы, также имеются исследования по получению иерархических структур в объеме твердых сплавов [5; 9; 12; 25].

Цель работы – определить влияние наноразмерных добавок на структуру и свойства твердого сплава T15K6.

Материалы и методы

В работе использовались:

1. Порошок карбида вольфрама ТУ 48-19-540-92, морфология которого представлена на рисунке 1; Порошок карбида вольфрама имел частицы 1–3 мкм.
2. Ультрадисперсный порошок карбида вольфрама; его морфология представлена на рисунке 2.

На поверхность карбида вольфрама микронного размера осаждены частички кобальта в количестве 2% от массы карбида вольфрама.

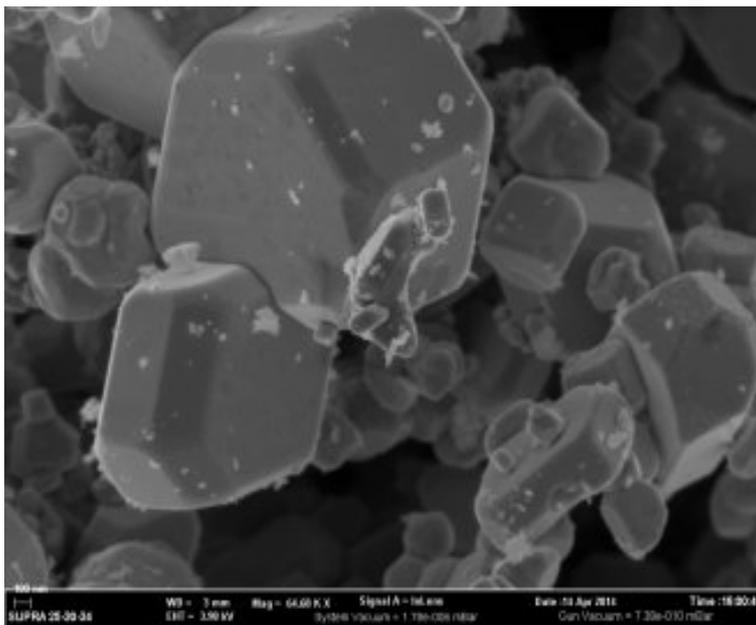


Рис. 1. Фотография частиц карбида вольфрама

Pict. 1. Photograph of tungsten carbide particles

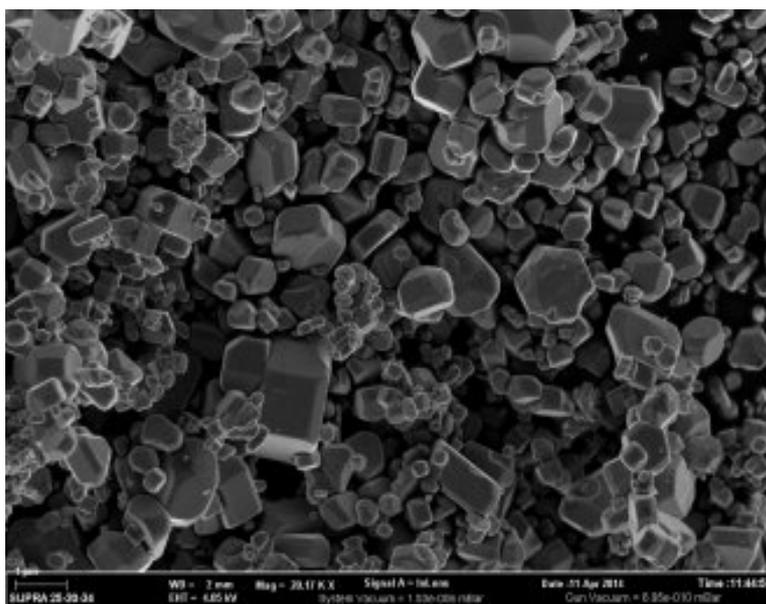


Рис. 2. Микрофотография частиц наноразмерного порошка карбида вольфрама с осажденным кобальтом

Fig. 2. Micrograph of particles of nanosized tungsten carbide powder with deposited cobalt

Свойства данного порошка представлены в таблице 1.

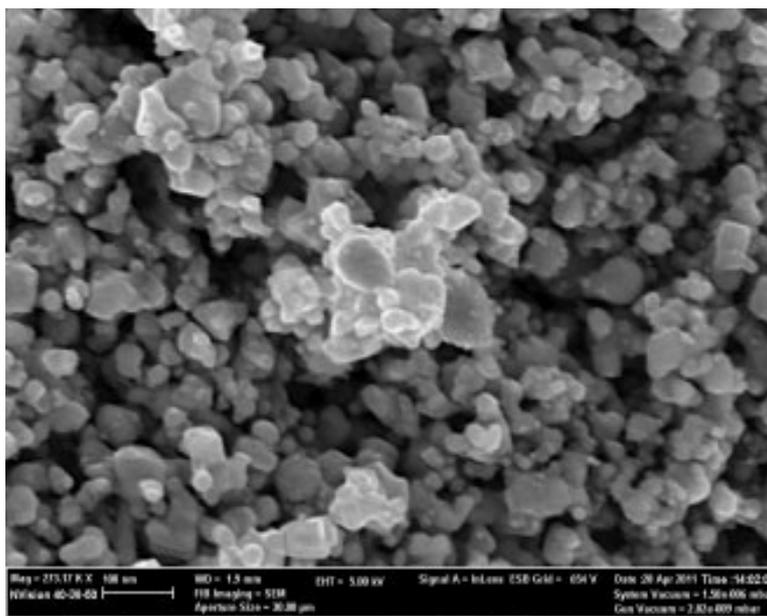
В работе также использовался карбид вольфрама высокой чистоты. Порошок полидисперсный. Функция распределения частиц по размерам близка к логарифми-

чески нормальной. $C(\text{общ}) = 6,21\%$, $C(\text{своб}) = 0,055\%$, $O(\text{кислород}) = 0,025\%$. Морфология частиц представлена на рисунке 3.

Свойства нанопорошка карбида вольфрама представлены в таблице 2.

Таблица 1. Свойства ультрадисперсного карбида вольфрама с осажденным порошком кобальта**Table 1.** Properties of ultrafine tungsten carbide with deposited cobalt powder

Показатель	Значение
Технология получения порошка	плазмохимический синтез
Средний размер частиц	300–500 нм
Удельная поверхность	1–1,5 м ² /г
Цвет	черный
Морфология частиц	гексагональная

**Рис. 3.** Микрофотография частиц наноразмерного порошка карбида вольфрама с осажденным кобальтом**Fig. 3.** Micrograph of particles of nanosized tungsten carbide powder with deposited cobalt**Таблица 2.** Свойства нанопорошка карбида вольфрама**Table 2.** Properties of tungsten carbide nanopowder

Показатель	Значение
Технология получения порошка	плазмохимический синтез
Средний размер частиц	350–80 нм
Удельная поверхность	4–8 м ² /г
Цвет	черный
Морфология частиц	гексагональная

3. Ультрадисперсный порошок карбида титана, полученный микроволновым способом, изображение его частиц представлено на рисунке 4.

4. Порошок кобальта электролитический ПК-1 по ТУ 1793-009-07622839-2008. Морфология порошка кобальта представлена на рисунке 5.

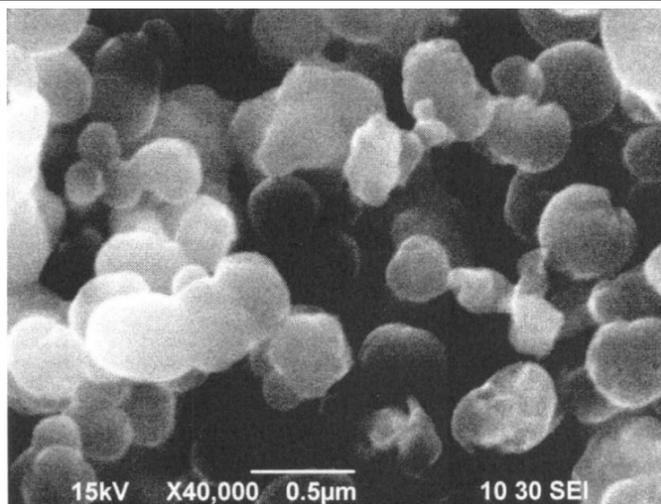


Рис. 4. Морфология частиц карбида титана

Fig. 4. Morphology of titanium carbide particles

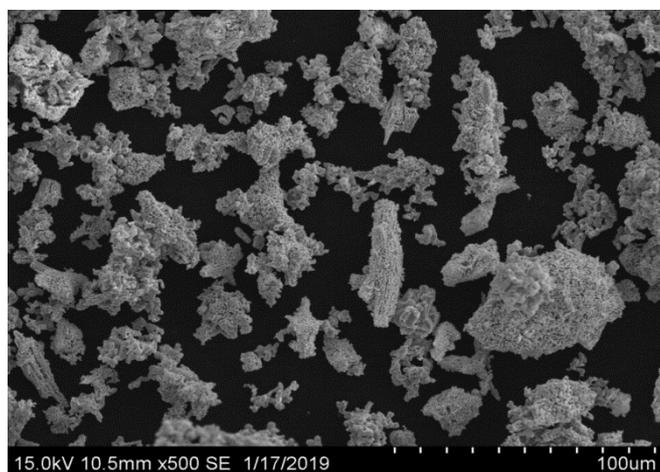


Рис. 5. Фотография частиц порошка кобальта

Fig. 5. Photograph of cobalt powder particles

Для смешивания порошковой шихты использовалась планетарно-центробежная мельница Активатор4М (г. Екатеринбург, Россия).

Прессование порошков проводили в стальной призматической пресс-форме размером 20×20 мм. Прессование осуществлялось по двухсторонней схеме приложения нагрузки. Давление формования составляло от 50–600 МПа с шагом 100 МПа. Прессование проводилось на гидравлическом прессе модели ТРА-80НС фирмы DORST (Германия). Высота прессовки составляла 5 мм.

Спекание проводилось при температуре 1500°C также в течение 120–180 минут в вакуумной печи модели ВСл-16-22-У производства фирмы «ВакЭТО» (Россия) в алундовых формах без засыпки, охлаждение заготовок производилось вместе с печью.

Был проведен контроль гранулометрического состава полученной твердосплавной смеси на приборе FRITSCН ANALYSETTE 22 MicroTecplus (Германия).

Текучесть порошковой смеси измерялась по ГОСТ 20899–98. Насыпная плот-

ность измерялась по ГОСТ 19440–94. Общая пористость определялась по ГОСТ 18898–89. Определение уплотняемости проводили согласно ГОСТ 25280–90.

Испытания для определения предела прочности при трехточечном изгибе твердосплавных образцов проводили согласно ГОСТ 14019–80. Твердость образцов определялась по методу Виккерса согласно ГОСТ 2999–75.

В работе было проведено изучение используемых порошков вольфрама, нановольфрама, кобальта, карбида титана, карбида вольфрама, нанопорошка карбида вольфрама, а также проводилось изучение микроструктуры полученных твердых сплавов. Данные исследования проводились на электронном микроскопе марки S-3400N фирмы Hitachi High – Technologies Corporation (Япония), оснащенный рентгеновским энергодисперсионным спектрометром NORAN.

Коэрцитивная сила образцов измерялась на приборе Koerzimat Förster 1.097 HCJ (Германия) согласно стандарту DIN EN ISO 3326. Чтобы определить коэрцитивную силу НС, образец намагничивают

в течение приблизительно 10 с в магнитной катушке до полного насыщения. Затем создается обратное магнитное поле, уменьшающее намагниченность образца до нуля. Коэрцитивная сила НС определяется как сила размагничивания, необходимая для размагничивания образца. Магнитное насыщение измерялось на приборе Setaram D6025 (Франция) в соответствии со стандартом DIN EN 60404-14. Удельная намагниченность насыщения σ_s представляет собой максимум магнитного момента образца, деленного на массу образца.

Результаты и их обсуждение

В работе для приготовления порошковых двухкарбидных твердосплавных смесей была использована планетарная центробежная мельница Активатор 4М.

В работе был осуществлен контроль гранулометрического состава полученных твердосплавных смесей: стандартной твердосплавной смеси и смесей с использованием ультрадисперсных порошков.

Результаты проведенных исследований представлены на рисунках 6–8.

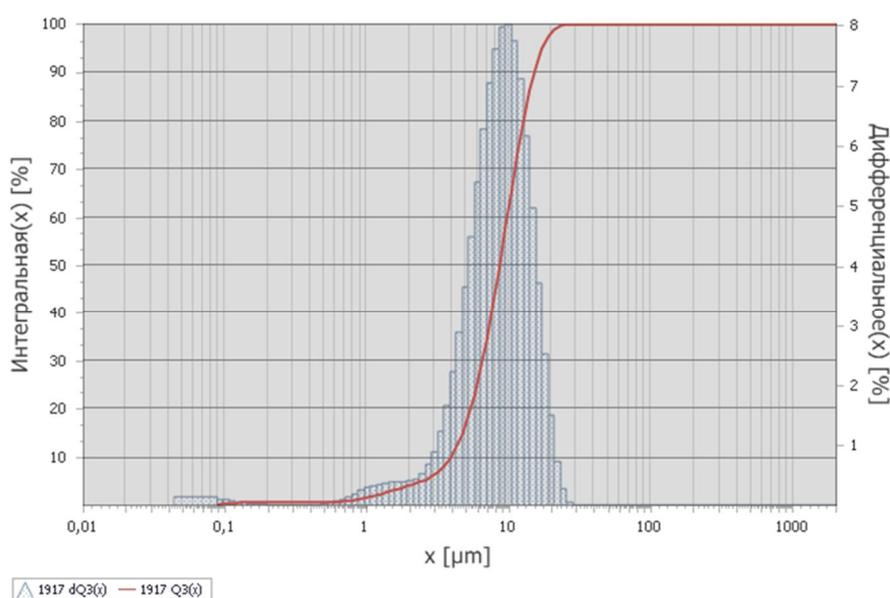


Рис. 6. Гранулометрический состав твердосплавной смеси Т15К6

Fig. 6. Granulometric composition of the T15K6 carbide mixture

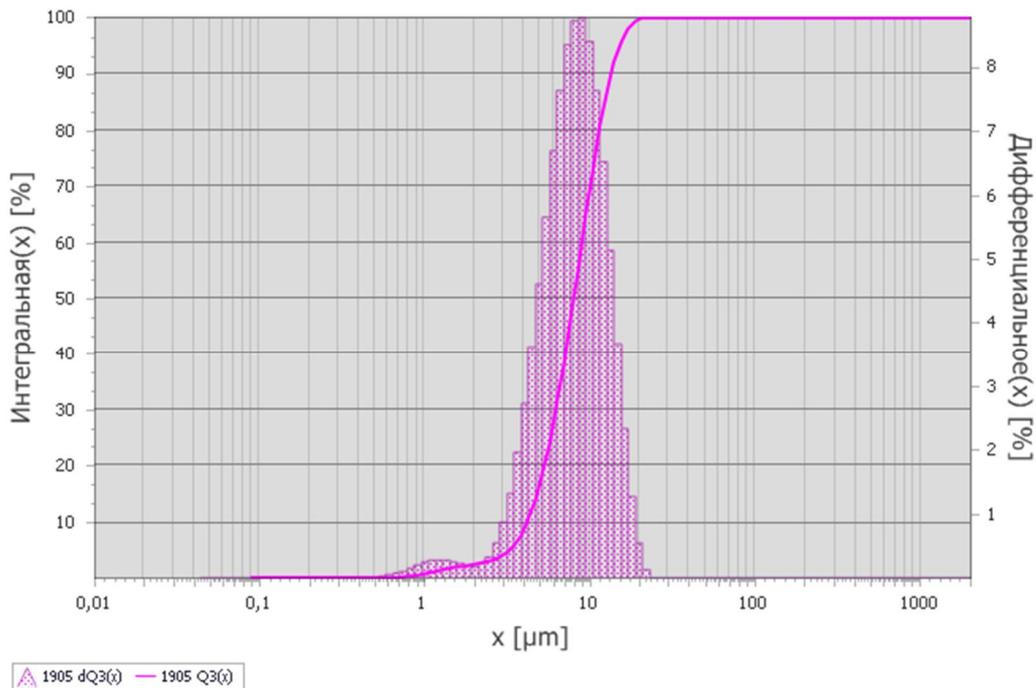


Рис. 7. Гранулометрический состав твердосплавной смеси группы T15K6 при использовании ультрадисперсного порошка карбида вольфрама

Fig. 7. Granulometric composition of the hard alloy mixture of the T15K6 group when using ultrafine powder of tungsten carbide

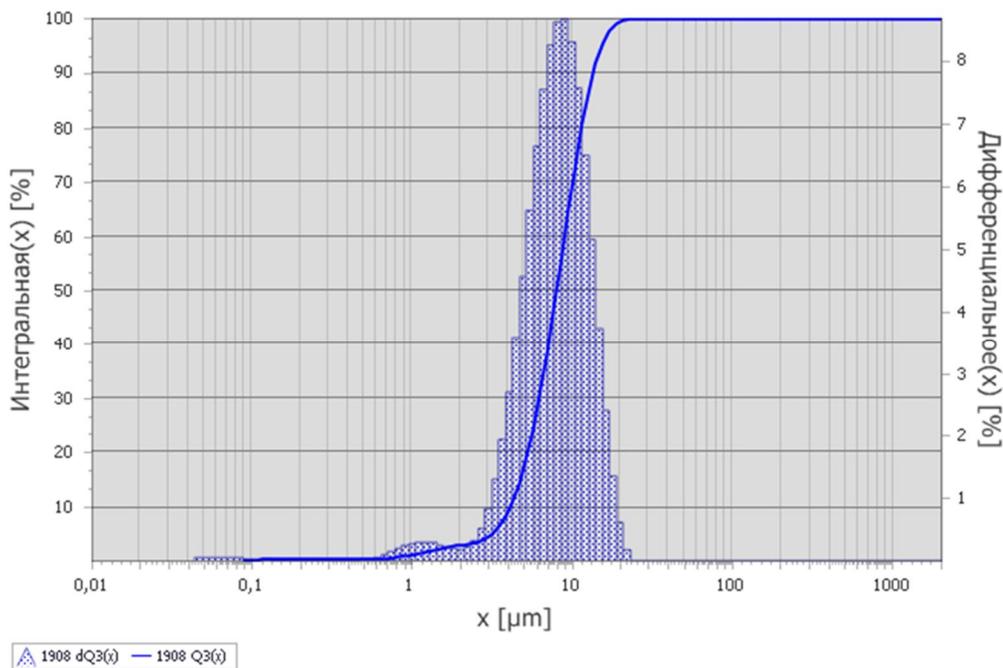


Рис. 8. Гранулометрический состав твердосплавной смеси группы T15K6 с использованием ультрадисперсного карбида вольфрама и осажденным на нем кобальтом

Fig. 8. Granulometric composition of the hard alloy mixture of the T15K6 group using ultrafine tungsten carbide and cobalt deposited on it

Технические требования на титано-вольфрамовый карбид представлены в таблице 3.

Морфология смеси и химический состав WC–TiC–Co представлена на рисунках 9–12 и в таблицах 4 и 5.

Таблица 3. Технические требования на титано-вольфрамовый карбид

Table 3. Technical requirements for titanium-tungsten carbide

Содержание	Значение
Углерод общий, %, не менее	9,3
Углерод свободный, %, не более	0,3
Титан, %, в пределах	22–24
Насыпная плотность, г/см ³	3,6–4
Текучесть	не течет

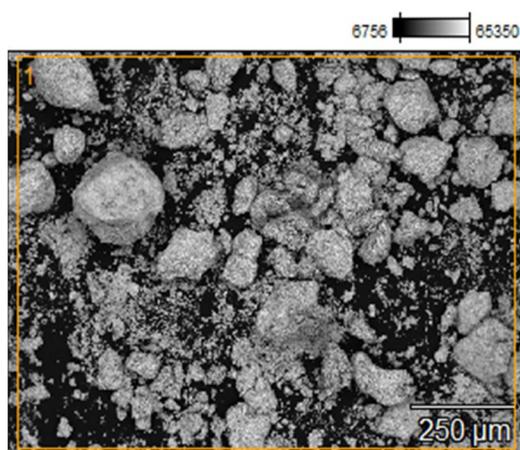


Рис. 9. Фотография с электронного микроскопа твердосплавной шихты WC–TiC–Co при введении наноразмерного порошка карбида вольфрама в количестве 1 мас. %

Fig. 9. Electron microscope photograph of WC–TiC–Co carbide charge with the introduction of 1 wt% tungsten carbide nanosize powder

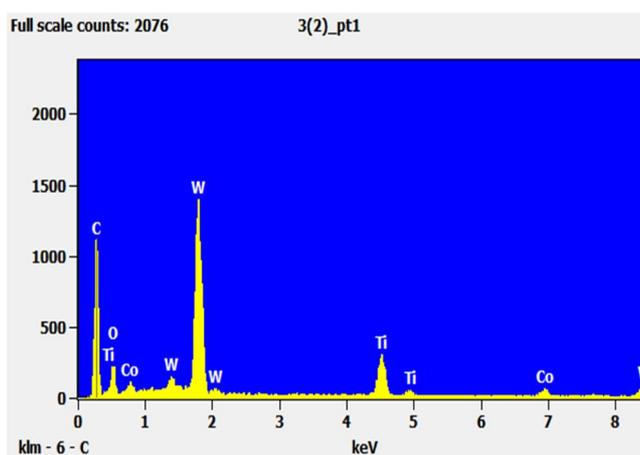


Рис. 10. Химический анализ шихты WC–TiC–Co при введении наноразмерного порошка карбида вольфрама в количестве 1 мас. %

Fig. 10. Chemical analysis of WC–TiC–Co charge with the introduction of nanosized tungsten carbide powder in an amount of 1 wt. %

Таблица 4. Элементный состав шихты WC–TiC–Co при введении наноразмерного порошка карбида вольфрама в количестве 1 мас. %**Table 4.** Elemental composition of WC–TiC–Co charge with the introduction of nanosized tungsten carbide powder in an amount of 1 wt. %

Элемент	C-K	W-M	Ti-R	Co-K
Весовой %	43,4	34,7	14,7	6,9

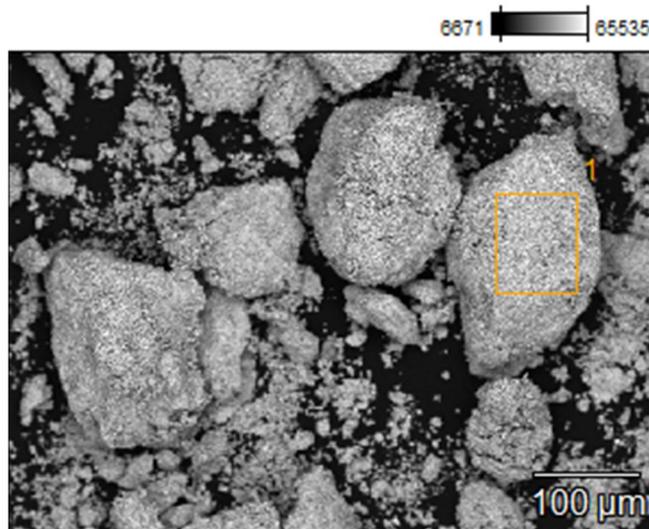
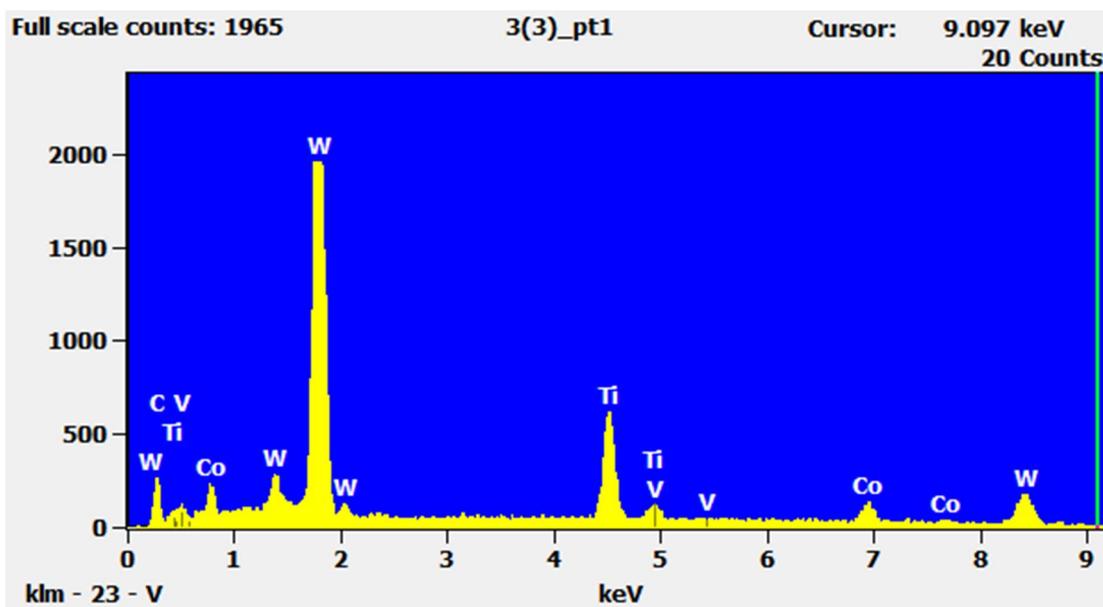
**Рис. 11.** Фотография с электронного микроскопа твердосплавной шихты WC–TiC–Co при введении наноразмерного порошка вольфрама в количестве 3 мас. %**Fig. 11.** Electron microscope photograph of WC–TiC–Co carbide charge with the introduction of 3 wt. % tungsten nanosize powder**Рис. 12.** Химический анализ шихты WC–TiC–Co при введении наноразмерного порошка вольфрама в количестве 3 мас. %**Fig. 12.** Chemical analysis of WC–TiC–Co charge with the introduction of 3 wt. % tungsten nanopowder

Таблица 5. Элементный состав шихты WC–TiC–Co при введении наноразмерного порошка вольфрама в количестве 3 мас. %**Table 5.** Elemental composition of WC–TiC–Co charge with the introduction of 3 wt. % tungsten nanopowder

Элемент	C-K	W-M	Ti-R	Co-K
Весовой %	13,5	60,2	18,5	7,7

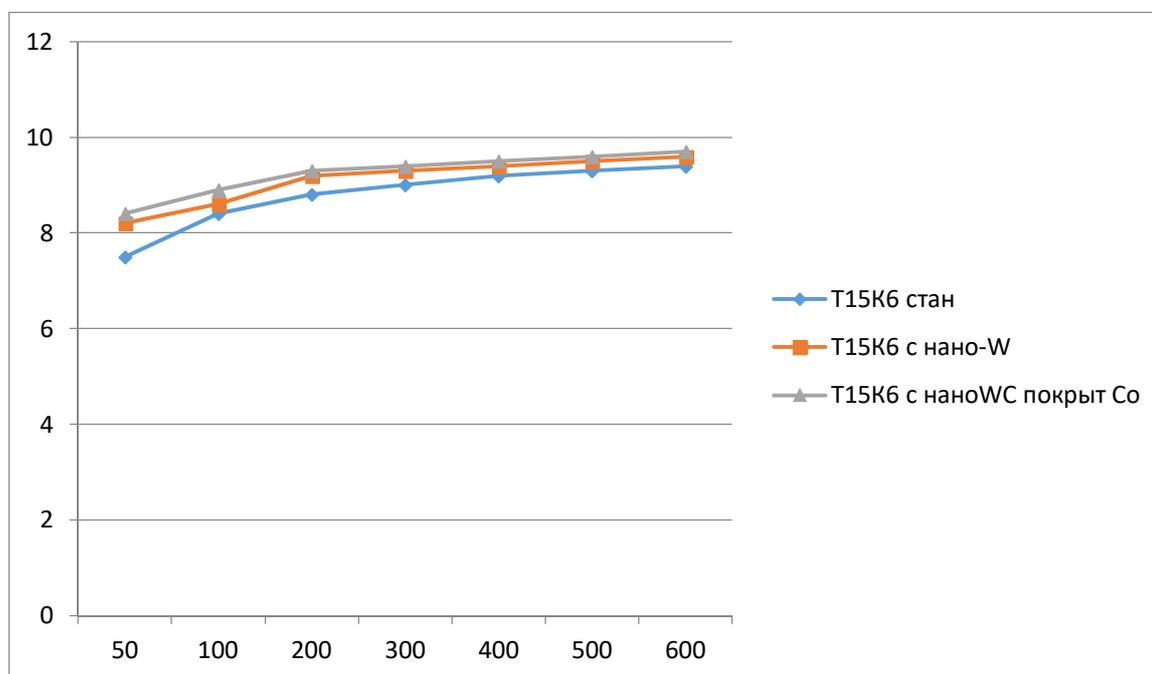
Формование твердого сплава системы (Ti,W)C – Co

Для прессования двухкарбидных твердых сплавов была использована двухсторонняя схема прессования, т. к. при использовании классической односторонней схемы практически невозможно получить формовку с одинаковой равномерной плотностью.

Для прессования двухкарбидных твердых сплавов были выбраны давления формования 10, 20, 30, 40, 50, 60 МПа. В работах В. С. Панова [25; 28; 29], Г. С. Креймера [31] указывалось, что при формовании твердого сплава T15K6 варьирование давлением прессования не ска-

зывалось на плотности и свойствах спеченного твердого сплава. Также отмечается, что относительная плотность стандартных твердых сплавов после операции формования при одностороннем прессовании не превышает 60%, при двухстороннем прессовании – 70%, поэтому плотность заготовки, полученной на этапе формования, не очень сильно влияет на механические и эксплуатационные свойства изделия.

Формование твердосплавных смесей проводилось на гидравлических прессах при давлении прессования от 50 до 600 МПа. На рисунке 13 представлено влияние давления формования на плотность прессовок системы WC–TiC–Co.

**Рис. 13.** Влияние давления прессования и вида шихты на плотность прессовок WC–TiC–Co**Fig. 13.** Influence of pressing pressure and type of charge on the density of compacts WC–TiC–Co

Консолидация твердых сплавов является самой важной операцией в данной технологии. В процессе консолидации высокопористая заготовка, полученная на операции формования, превращается в практически беспористую, с остаточной пористостью 0,1–0,2%. Необходимо, чтобы после проведения спекания данная заготовка отвечала всем требуемым характеристикам.

При исследовании структуры твердого сплава Т15К6 с использованием ультрадисперсного карбида вольфрама и осажденным на нем кобальтом после проведения процесса консолидации наблюдаются округлые частицы WC. Такую округлую форму они приобретают из-за наличия жидкой фазы. Для этой системы характерна малая анизотропия и неполная смачиваемость.

При этом в процессе консолидации одновременно с перегруппировкой и изменением формы идет рост частиц карбида. Механизм роста карбида во многом зависит от степени кристаллографической анизотропии поверхностной энергии σ_k и величины отношения σ_k/σ_c , определяющейся смачиваемостью данного твердого сплава. При данной жидкофазной консолидации имеют место быть два механизма роста частиц карбида. Первый механизм – перекристаллизация через жидкую фазу, второй – коалесценция.

Коалесценция представляет собой срастание группы частиц карбида путем исчезновения внутренних границ между ними. Этот механизм не требует переноса вещества через жидкую фазу и осуществляется за счет диффузии твердых частиц принципиально так же, как и при твердофазном спекании.

Основной движущей силой жидкофазной консолидации будет минимизация

поверхностной энергии, причем структура твердого сплава, полученная в результате консолидации, будет обусловлена анизотропией энергии межфазных границ системы. Также в результате кристаллографической анизотропии границ WC–TiC–Co имеет место преобладание роста частиц твердой фазы и их скругление, если же имеет место высокая анизотропия, то эффективным способом минимизации поверхностной энергии системы является формирование их габитусной огранки, а это сказывается на изменении скорости роста частиц твердой фазы (ТФ), заполнения пор и перераспределения связи.

Спекание твердых сплавов системы WC–TiC–Co проводили в печах СТН 1,6 в атмосфере водорода. Температура спекания двухкарбидного твердого сплава составляла 1600°C, время спекания варьировали от 120 до 180 мин.

На рисунке 14 представлена структура Т15К6. Данный образец получен из шихты с введенным наноразмерным карбидом вольфрама с осажденным кобальтом. Полученный образец, как видно из рисунка 14, характеризуется мелким зерном. Из представленной фотографии видно, что размер зерен WC не превышает 4 мкм, размер зерен TiC – от 1 до 3 мкм. Структура мелкозернистого твердого сплава Т15К6 равномерная.

На рисунке 15 представлена структура стандартного твердого сплава Т15К6. Видно, что размер зерен WC составляет от 5 до 15 мкм, размер зерен TiC – от 3 до 8 мкм.

На рисунке 16 представлена структура сплава Т15К6 с наноразмерным порошком карбида вольфрама.

Химический состав отдельных фаз представлен на рисунках 17–20 и в таблицах 6 и 7.

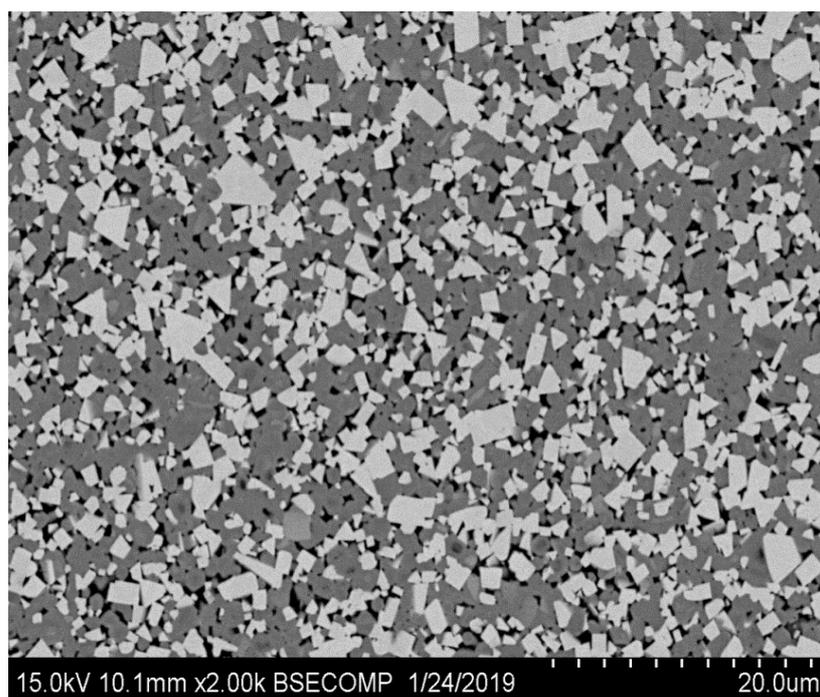


Рис. 14. Структура мелкозернистого сплава Т15К6 при введении в шихту наноразмерного карбида вольфрама с осажденным кобальтом

Fig.14. The structure of the fine-grained alloy T15K6, with the introduction of nanosized tungsten carbide with deposited cobalt into the charge

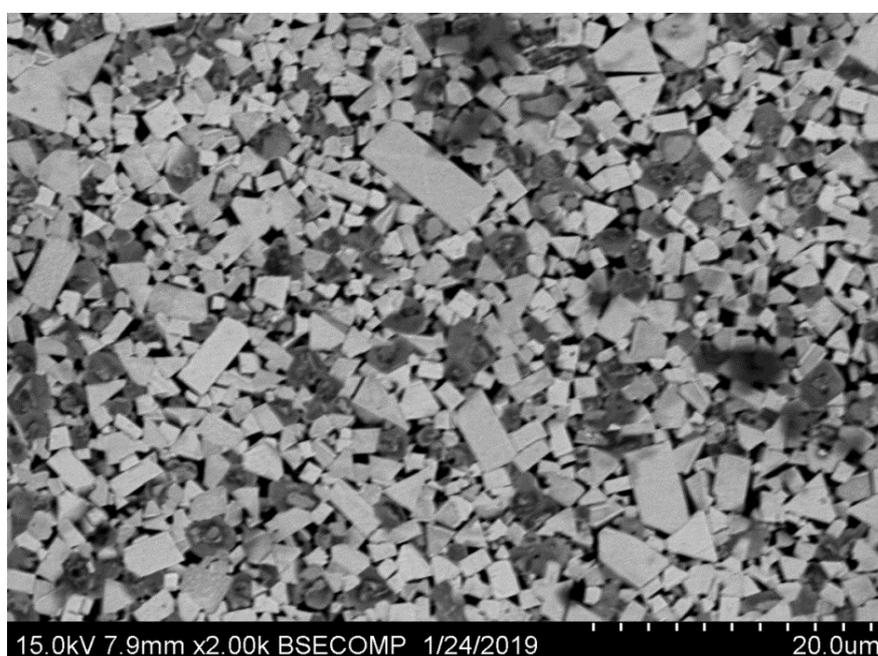


Рис. 15. Структура крупнозернистого сплава Т15К6

Fig. 15. The structure of the coarse-grained alloy T15K6

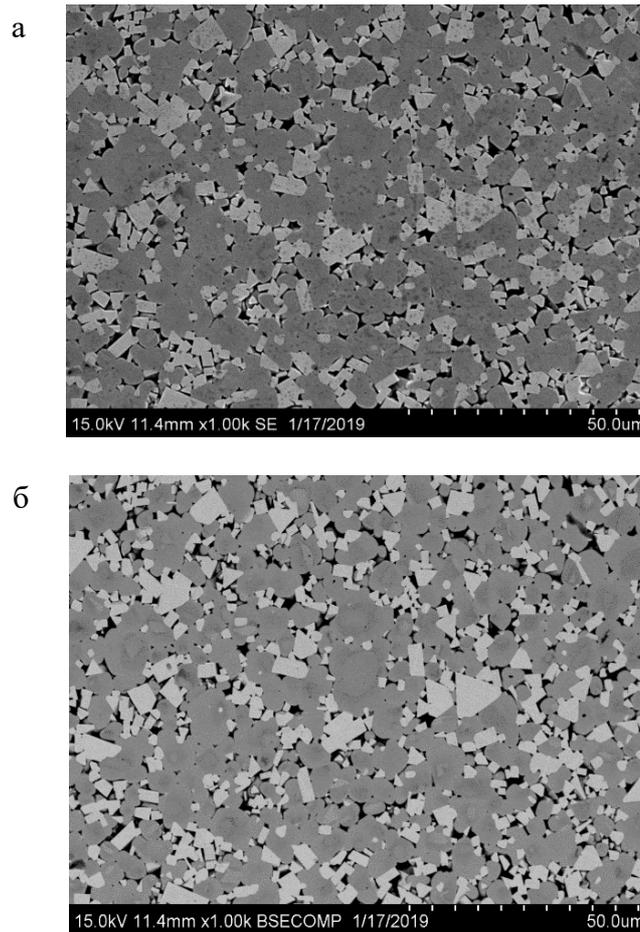


Рис. 16. Структура сплава Т15К6 с наноразмерным порошком карбида вольфрама

Fig. 16. The structure of the T15K6 alloy with nanosized tungsten carbide powder

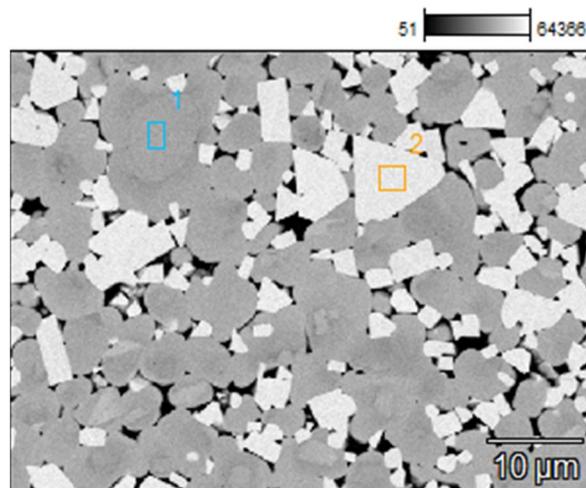
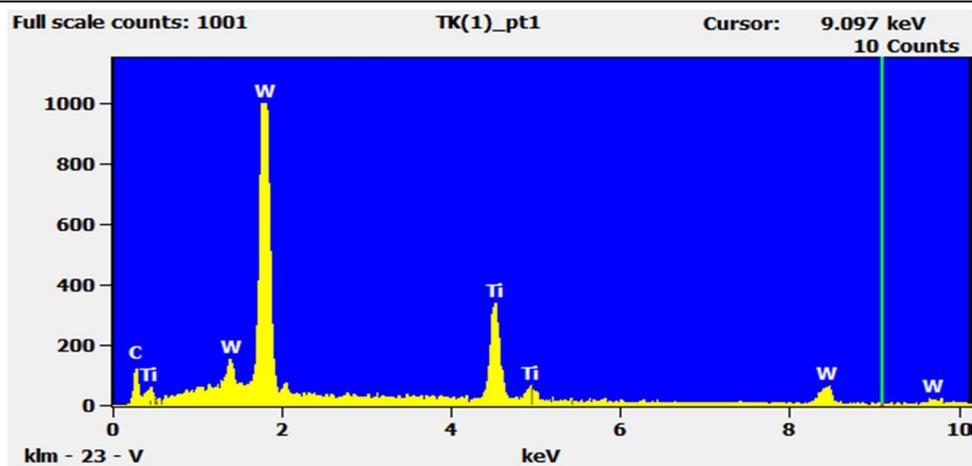
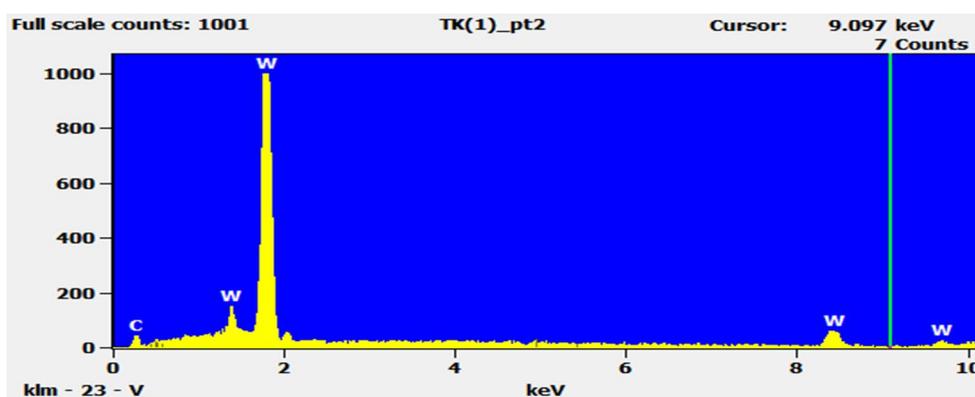


Рис. 17. Структура сплава Т15К6 с наноразмерным порошком карбида вольфрама с отдельными фазами, с которых проводился анализ химического состава

Fig. 17. The structure of the alloy T15K6 with separate phases, from which the analysis of the chemical composition was carried out



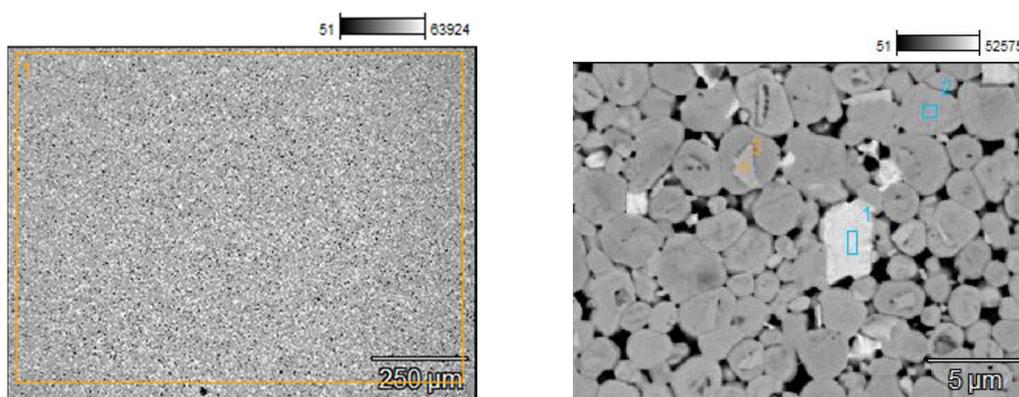
а



б

Рис. 18. Элементный состав сплава Т15К6 с наноразмерным порошком карбида вольфрама: а – в области 1; б – в области 2

Fig. 18. Elemental composition of the alloy Т15К6: а – in area 1; б – in area 2



а

б

Рис. 19. Структура сплава Т15К6 при введении наноразмерного карбида вольфрама с осажденным кобальтом (а) и зоны, с которых проводился элементный анализ при разном увеличении (б)

Fig. 19. Structure of Т15К6 alloy when introducing nanosized tungsten carbide with deposited cobalt (а) and zones from which elemental analysis was performed at different magnifications (б)

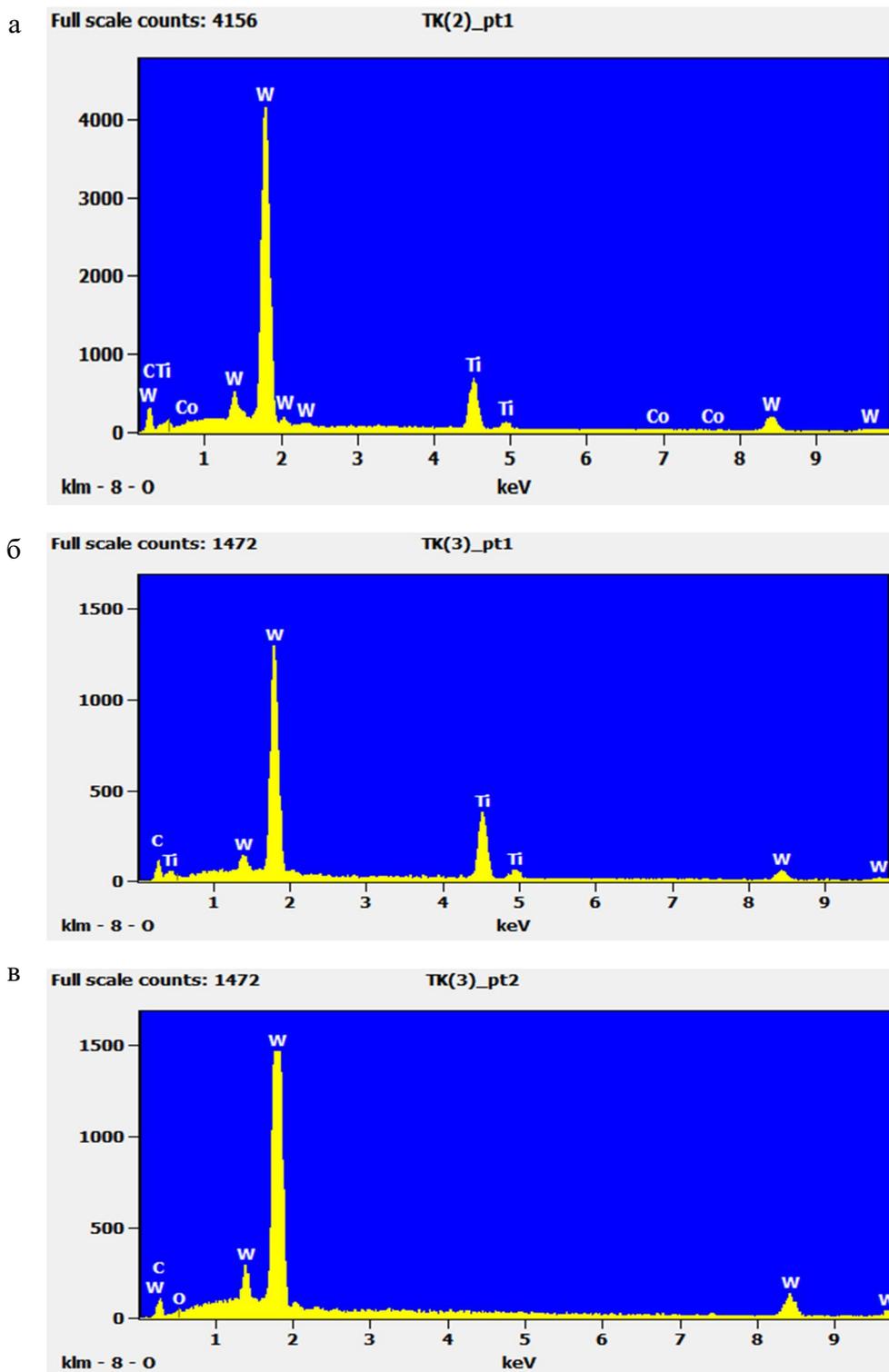


Рис. 20. Элементный анализ сплава Т15К6 при введении наноразмерного карбида вольфрама с осажденным кобальтом и зоны, с которых проводился элементный анализ:
 а – общий анализ; б – с зоны 1; в – с зоны 2

Fig. 20. Elemental analysis of T15K6 alloy when introducing nanosized tungsten carbide with deposited cobalt and zones from which elemental analysis was performed:
 а – general analysis; б – from zone 1; в – from zone 2

Таблица 6. Элементный состав сплава T15K6 с наноразмерным порошком карбида вольфрама в участках 1 и 2, вес. %**Table 6.** Elemental composition of T15K6 alloy with nanosized tungsten carbide powder in sections 1 and 2, wt. %

Участок	C-K	W-M	Ti-R	Co-K
1	12,6	63,0	20,4	4,0
2	55,2	13,4	25,4	6

Таблица 7. Элементный состав сплава T15K6 при введении наноразмерного карбида вольфрама с осажденным кобальтом и зоны, с которых проводился элементный анализ с зоны 1 и с зоны 2, вес. %**Table 7.** Elemental composition of T15K6 alloy when introducing nanosized tungsten carbide with deposited cobalt and zones from which elemental analysis was performed from zone 1 and zone 2, wt. %

Участок	C-K	W-M	Ti-R	Co-K
1	11,7	63,9	20,4	4,0
2	13,8	65,7	15,5	5

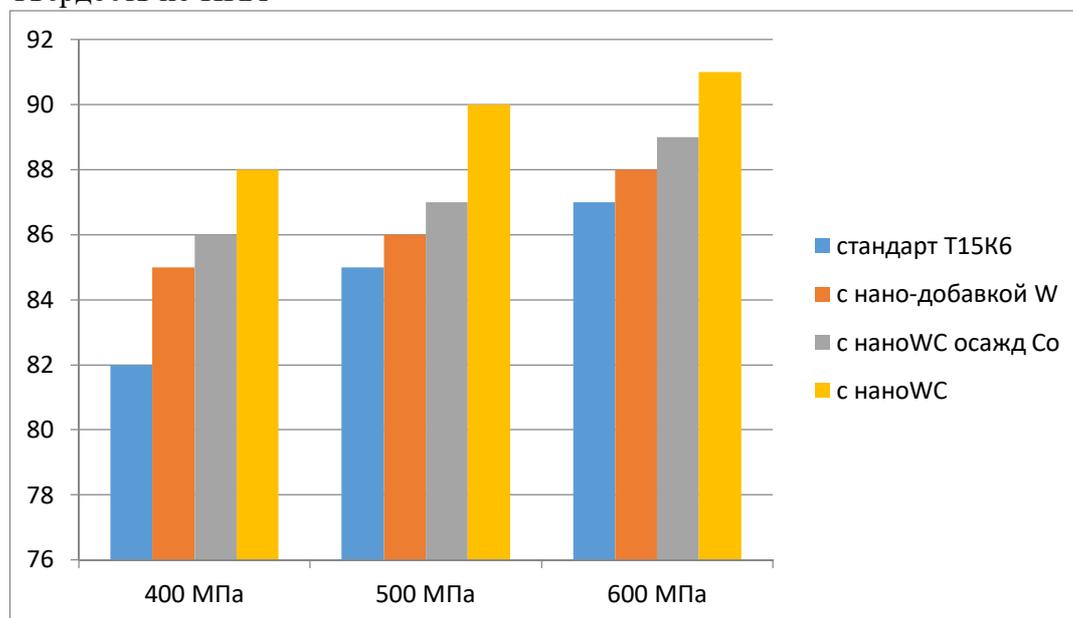
Механические свойства твердого сплава T15K6 при введении в шихту наноразмерных порошков.

В работе были проведены исследования твердых сплавов T15K6: крупнозернистого, с введением в исходную шихту нанопорошка W, с введением в исходную шихту нанопорошка WC, а также при вве-

дении в исходную шихту нанопорошковой смеси WC-Co.

Были исследованы свойства различных твердых сплавов системы WC-TiC-Co на основе T15K6, такие как твердость по Бринеллю шкала А, предел прочности при изгибе. Результаты этих исследований представлены на рисунках 21–22.

Твердость по HRA

**Рис. 21.** Твердость (HRA) твердых сплавов системы WC-TiC-Co в зависимости от давления формования**Fig. 21.** Hardness (HRA) of hard alloys of the W-TiC-Co system depending on the molding pressure

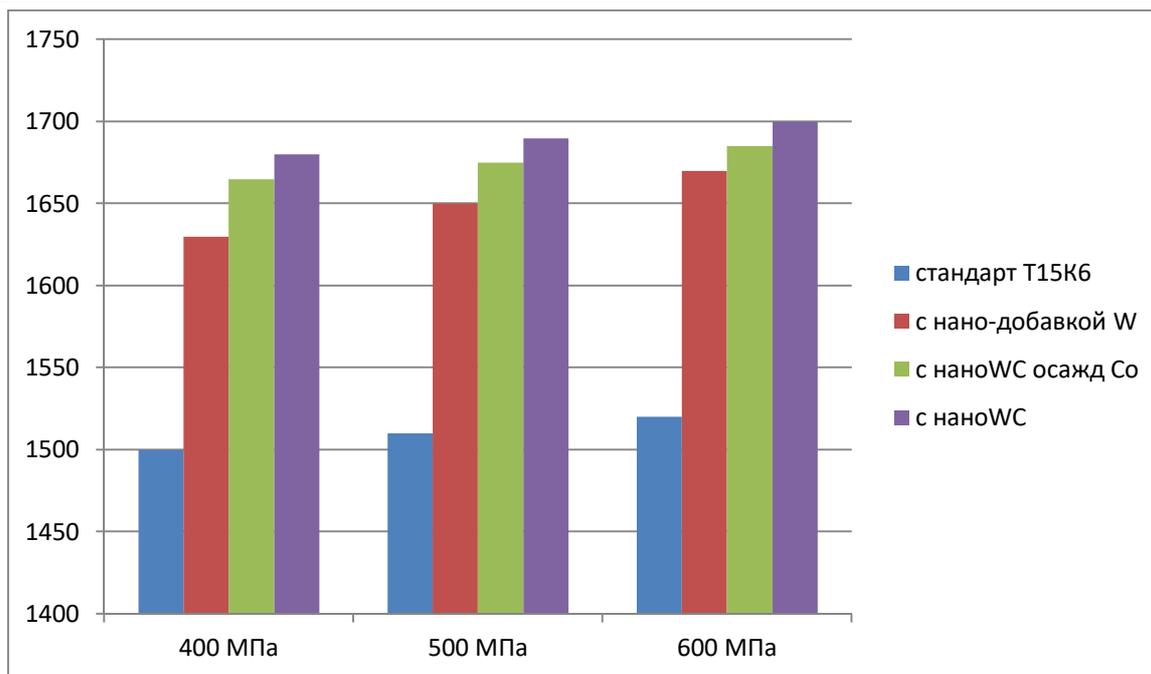


Рис. 22. Предел прочности на изгиб твердых сплавов системы WC–TiC–Co

Fig. 22. Bending strength of hard alloys of the WC–TiC–Co system

Из приведенных на рисунке 22 данных видно, что твердый сплав Т15К6 с нанодобавками имеет более высокие показания твердости по HRA, чем стандартный сплав Т15К6.

На универсальной испытательной машине была исследована прочность твердых сплавов Т15К6 на изгиб. Результаты испытаний представлены на рисунке 22.

Как видно из результатов исследований по определению предела прочности на изгиб, максимальная прочность также наблюдается у мелкозернистых твердых сплавов и соответствует 1670–1690 МПа.

В таблице 8 приведены основные характеристики полученных твердых сплавов.

Таблица 8. Основные характеристики полученных твердых сплавов

Table 8. The main characteristics of the obtained hard alloys

Твердый сплав	Предел прочности при изгибе, МПа	Коэрцитивная сила, Э	Плотность, г/см ³	Твердость HRA
Стандартный Т15К6	1520±30	190	14,7	87,0±0,8
Т15К6 с введенным в шихту нанопорошком вольфрама	1670±10	193	14,7	87,9±0,3
Т15К6 с введенным в шихту нанопорошком карбида вольфрама	1690±10	197	14,8	90,1±0,2
Т15К6 с введенным в шихту нанопорошком карбида вольфрама, покрытым кобальтом	1680±10	195	14,8	88,0±0,2

Выводы

1. Для повышения прочностных свойств твердых сплавов системы WC–TiC–Co рекомендуется введение наноразмерных добавок WC либо нанопорошка WC с осажденным кобальтом. Введение в состав порошковой шихты твердого сплава T15K6 данных добавок ведет

к увеличению предела прочности на изгиб на 15%.

2. Введение наноразмерных добавок WC либо нанопорошка WC с осажденным кобальтом позволяет получать мелкозернистую структуру с размером зерен не более 4–6 мкм.

Список литературы

1. Фальковский В. А., Клячко Л. И. Твердые сплавы. М.: Руда и металлы, 2005. 413 с.
2. Андриевский Р. А., Рагуля А. В. Наноструктурные материалы. М.: АКАДЕМА, 2005. 178 с.
3. Park Y. J., Hwang N. M., Yoon D. Y. Abnormal growth of faceted (WC) grains in a (Co) liquid matrix // Metallurgical and Materials Transactions A. 1996. Vol. 27, is. 9. P. 2809–2819.
4. Patent Germany DE 198.52.459 A1 PCT WO 00/29325.25, CO1B 31/34. Sposob izgotovleniya karbida volframa posredstvom karbidizatsii v gazovoi fase / Janisch D., Reichel B. B. 25.05.2000.
5. Patent 5352269 A US, B22F 9/08. Mixing tungsten and cobalt compounds, drying to form homogeneous precursor powder, thermochemically converting in carburizing gas / McCandlish L. E., Kear B. H., Bhatia S. J. Appl. No.: 734,285; filed: Jul. 9, 1991; Oct. 4, 1994.
6. Кудря Н. А., Фальковский В. А., Чистякова В. А. Выяснение возможности применения плазменного порошка вольфрама: отчет № 19-8211-38. М.: ВНИИТС, 1983. 157 с.
7. Almond E. A., Lay L. A., Gee M. G. Comparison of sliding and abrasive wear mechanisms in ceramics and cemented carbides // Science of Hard Materials, Proceedings of the International Conference. Iss. 75, Rhodes, Greece, 1986. P. 919–948.
8. Wirmark C., Dunlop G. L. Phase transformation in the binder phase of Co–W–C cemented carbides // Proc. Int. Conf. Sci. Hard Mater., eds.: R. K. Viswandham, D. Rouclihle and J. Gurland. Plenum, New York, 1983. P. 311–327.
9. Петридис А. В., Толкушев А. А., Агеев Е. В. Состав и свойства порошков, полученных из отходов твердых сплавов методом электроэрозионного диспергирования (ЭЭД) // Технология металлов. 2005. № 6. С. 13–16.
10. Preparation of tungsten carbide nanopowders by self-propagating high temperature synthesis / Borovinskaya I. P., Ignat'eva T. I., Vershinnikov V. I., Sachkova N. V. // Inorganic Materials. Vol. 40, no. 10. 2004. P. 1043–1048.
11. Агеев Е. В. Изучение физико-механических свойств твердосплавных порошков, полученных электроэрозионным диспергированием отходов // Упрочняющие технологии и покрытия. 2011. № 6 (78). С. 8–14.
12. Порошки, полученные электроэрозионным диспергированием отходов твердых сплавов, перспективный материал для восстановления деталей автотракторной техники / Е. В. Агеев, В. Н. Гадалов, Е. В. Агеева, Р. В. Бобрышев // Известия Юго-Западного государственного университета. 2012. № 1. С. 182–189.
13. Near-nano and coarse-grain WC powders obtained by the self-propagating high-temperature synthesis and cemented carbides on their basis. Part I: Structure, composition and properties of WC powders / A. A. Zaytsev, I. P. Borovinskaya, V. I. Vershinnikov, I. Konyashin, E. I. Patsera, E. A. Levashov, B. Ries // Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2015. Vol. 50. P. 146–151.

14. The preparation, preparation mechanism and properties of extra coarse-grained WC – Co hardmetals / Nie Hongbo, Zeng Qisen, Zheng Jianping, Wen Xiao, Yu Yang // *Metal Powder Report*. 2017. Vol. 72, is. 3. P. 188–194.
15. Patent 6511551 B2 US, B22F 9/16. Method of production WC/Co cemented carbide using grain growth inhibitor / Kim B.-K., Ha G. G, Woo Y., Appl. No.: 09/881,764; filed: Jun. 18, 2001; publ. Jun. 28, 2003.
16. High-throughput computational search for strengthening precipitates in alloys / S. Kirklin, J. E. Saal, V. I. Hegde, C. Wolverton // *Acta Materialia*. 2016. Vol. 102. P. 125–135.
17. Kawakami M., Kitamura K. Segregation layers of grain growth inhibitors at WC/WC interfaces in VC-doped submicron-grained WC–Co cemented carbides // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2015. Vol. 52. P. 229–234.
18. Sun Lan, Xiong Ji, Guo Zhixing. Effects of nano-Al₂O₃ additions on microstructures and properties of WC-8Co hard metals // *Advanced Materials Research*. Zuerich, Switzerland, 2010. P. 97–101.
19. Панов В. С., Чувилин А. М., Фальковский В. А. Технология и свойства спеченных твердых сплавов. Изд. 2, перераб. и доп. М.: МИСиС, 2004. 461 с.
20. Jia K., Fischer T. E. Abrasion resistance of nanostructured and conventional cemented carbides // *Wear*. 1996. Vol. 200. P. 206–214.
21. Фальковский В. С. Инновации в технологии твердых сплавов: нано- и ультрадисперсные структуры. М.: МИТХТ, 2008. 69 с.
22. Наноструктурные твердые сплавы WC–Co, произведенные из плазмохимических порошков / Г. В. Боровский, Ю. В. Благовещенский, А. В. Абрамов [и др.] // *Труды 17 Планзее семинара*. 2009. № 2. С. 224–229.
23. Панов В. С. Основные направления усовершенствования состава и свойств твердых сплавов (аналитический обзор) // *Материаловедение*. 2020. № 4. С. 37–41.
24. Development of recycling system of WC–Co cermet scraps / S. Sasai, A. Santo, T. Shimizu, T. Kojima, H. Itoh // *Waste Management and the Environment*. 2002. Ecology and the Enviroment. Vol. 56. P. 1322.
25. Панов В. С. Роль связующей фазы в твердых сплавах (аналитический обзор) // *Материаловедение*. 2020. № 3. С. 35–38.
26. Abnormal grain growth in cemented carbides – Experiments and simulations / K. Manesson, I. Borgh [et al.] // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*. 2011. Vol. 29. P. 488–494.
27. Panov V. S. Nanostructured sintered WC–Co hard metals (review) // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2015. Vol. 53, no. 11. С. 643–654.
28. Панов В. С. Субдисперсные и наноразмерные твердые сплавы WC–CO // *Нанотехнологии: наука и производство*. 2017. № 3. С. 3–18.
29. Панов В. С. Теоретические основы прочности спеченных твердых сплавов. М.: Изд-во МИСиС, 2011. 82 с.
30. Влияние технологических параметров спекания на структуру и свойства твердого сплава ВК5 из СВС-порошка карбида вольфрама / А. А. Зайцев, В. И. Вершинников, В. С. Панов [и др.] // *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2013. № 3. С. 21–27.
31. Креймер Г. С. Прочность твердых сплавов. 2-е изд. М.: Металлургия, 1971. 247 с.

Reference

1. Fal'kovskiy V. A., Klyachko L. I. *Tverdye splavy [Hard alloys]*. Moscow, Ruda i metally Publ., 2005. 413 p.

2. Andrievskiy R. A., Ragulya A. V. Nanostrukturnye materialy [Nanostructured materials]. Moscow, AKADEMA Publ., 2005. 178 p.

3. Park Y. J., Hwang N. M., Yoon D. Y. Abnormal growth of faceted (WC) grains in a (Co) liquid matrix. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1996, vol. 27, is. 9, pp. 2809–2819.

4. Janisch D., Reichel B. B. [The way of tungsten carbide formation by gas phase carbonization]. Patent Germany, no. 198.52.459, 2000.

5. Mccandlish L. E., Kear B. H., Bhatia S. J. Mixing tungsten and cobalt compounds, drying to form homogeneous precursor powder, thermochemically converting in carburizing gas. Patent US, no. 5352269 A. 1994.

6. Kudrya N. A., Fal'kovskiy V. A., Chistyakova V. A. Vyyasneniye vozmozhnosti primeniya plazmennogo poroshka vol'frama. Otchet No. 19-8211-38 [Finding out the possibility of using plasma tungsten powder. Report No. 19-8211-38]. Moscow, VNIITS Publ., 1983. 157 p.

7. Almond E. A., Lay L. A., Gee M. G. Comparison of sliding and abrasive wear mechanisms in ceramics and cemented carbides. *Science of Hard Materials, Proceedings of the International Conference*. Rhodes, Greece, 1986, iss. 75, pp. 919–948.

8. Wirmark C., Dunlop G. L. Phase transformation in the binder phase of Co-W-C cemented carbides. *Proc. Int. Conf. Sci. Hard Mater.*, eds.: R. K. Viswandham, D. Rouclihle and J. Gurland. Plenum, New York, 1983, pp. 311–327.

9. Petridis A. V., Tolkushev A. A., Ageev E. V. Sostav i svoystva poroshkov, poluchennykh iz otkhodov tverdykh splavov metodom elektroerozionnogo dispergirovaniya (EED) [Composition and properties of powders obtained from solid alloy waste by the method of electroerosive dispersion (EED)]. *Tekhnologiya metallov = Technology of metals*, 2005, no. 6, pp. 13–16.

10. Borovinskaya I. P., Ignat'eva T. I., Vershinnikov V. I., Sachkova N. V. Preparation of tungsten carbide nanopowders by self-propagating high temperature synthesis. *Inorganic Materials*, 2004, vol. 40, no. 10, pp. 1043–1048.

11. Ageev E. V. Izucheniye fiziko-mekhanicheskikh svoystv tverdosplavnykh poroshkov, poluchennykh elektroerozionnym dispergirovaniyem otkhodov [Study of physico-mechanical properties of carbide powders obtained by electroerosive dispersion of waste]. *Uprochnyayushchiye tekhnologii i pokrytiya = Hardening technologies and coatings*, 2011, no. 6 (78), pp. 8–14.

12. Ageev E. B., Gadalov V. N., Ageeva E. B., Bobryshev R. V. Poroshki, poluchennyye elektroerozionnym dispergirovaniyem otkhodov tverdykh splavov, perspektivnyy material dlya vosstanovleniya detaley avtotraktornoy tekhniki [Powders obtained by electroerosive dispersion of solid alloy waste, a promising material for the restoration of parts of automotive equipment]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2012, no. 1, pp. 182–189.

13. Zaytsev A. A., Borovinskaya I. P., Vershinnikov V. I., Konyashin I., Patsera E. I., Levashov E. A., Ries B. Near-nano and coarse-grain WC powders obtained by the self-propagating high-temperature synthesis and cemented carbides on their basis. Part I. Structure, composition and properties of WC powders. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2015, no. 50, pp. 146–151.

14. Nie Hongbo, Zeng Qisen, Zheng Jianping, Wen Xiao, Yu Yang. The preparation, preparation mechanism and properties of extra coarse-grained WC – Co hardmetals. *Metal Powder Report*, 2017, vol. 72, is. 3, pp. 188–194.

15. Kim B. K., Ha G. G., Woo Y. Method of production WC/Co cemented carbide using grain growth inhibitor. Patent US, no. 6511551, 2003.

16. Kirklin S., Saal J. E., Hegde V. I., Wolverton C. High-throughput computational search for strengthening precipitations in alloys. *Acta Materialia*, 2016, vol. 102, pp. 125–135.

17. Kawakami M., Kitamura K. Segregation layers of grain growth inhibitors at WC/WC interfaces in VC-doped submicron-grained WC–Co cemented carbides. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2015, vol. 52, pp. 229–234.

18. Sun Lan, Xiong Ji, Guo Zhixing. Effects of nano- Al_2O_3 additions on microstructures and properties of WC-8Co hard metals. *Advanced Materials Research*. Zuerich, Switzerland, 2010, pp. 97–101.

19. Panov V. S., Chuvilin A. M., Fal'kovskiy V. A. *Tekhnologiya i svoystva spechennykh tverdykh splavov* [Technology and properties of sintered hard alloys]. Ed. 2th, revised and expanded. Moscow, MISiS Publ., 2004. 461 p.

20. Jia K., Fischer T. E. Abrasion resistance of nanostructured and conventional cemented carbides. *Wear*, 1996, vol. 200, pp. 206–214.

21. Fal'kovskiy V. S. *Innovatsii v tekhnologii tverdykh splavov: nano- i ul'tradispersnye struktury* [Innovations in Technology of hard alloys: nano- and ultra-dispersed structures]. Moscow, MITKHT Publ., 2008. 69 p.

22. Borovskiy G. V., Blagoveshchenskiy Yu. V., Abramov A. V., eds. *Nanostrukturnyye tverdye splavy WC–Co, proizvedennyye iz plazmokhimicheskikh poroshkov* [Nanostructured WC–Co hard alloys produced from plasma chemical powders]. *Trudy 17 Planzey seminar = Proceedings of the 17th Plansee seminar*, 2009, no. 2, pp. 224–229.

23. Panov V. S. *Osnovnye napravleniya usovershenstvovaniya sostava i svoystv tverdykh splavov (analiticheskiy obzor)* [The main directions of improving the composition and properties of solid alloys (analytical review)]. *Materialovedeniye = Materials Science*, 2020, no. 4, pp. 37–41.

24. Sasai S., Santo A., Shimizu T., Kojima T., Itoh H. Development of recycling system of WC-Co cermet scraps]. *Waste Management and the Environment*. Ecology and the Environment, 2002, vol. 56, pp. 1322.

25. Panov V. S. *Rol' svyazuyushchey fazy v tverdykh splavakh (analiticheskiy obzor)* [The role of the binding phase in hard alloys (analytical review)]. *Materialovedeniye = Material science*, 2020, no. 3, pp. 35–38.

26. Mannesson K., Borgh I., eds. Abnormal grain growth in cemented carbides – Experiments and simulations. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 2011, vol. 29, pp. 488–494.

27. Panov V. S. *Nanostructured sintered WC–Co hard metals (review)* [Nanostructured sintered WC–Co hard metals (review)]. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2015, vol. 53, no. 11, pp. 643–654.

28. Panov V. S. *Subdispersnyye i nanorazmernyye tverdye splavy WC – Co* [Subdisperse and nanoscale hard alloys WC – CO]. *Nanotekhnologii: nauka i proizvodstvo = Nanotechnologies: science and production*, 2017, no. 3, pp. 3–18.

29. Panov V. S. *Teoreticheskiye osnovy prochnosti spechennykh tverdykh splavov* [Theoretical foundations of strength of sintered hard alloys]. Moscow, MISiS Publ., 2011. 82 p.

30. Zaytsev A. A., Vershinnikov V. I., Panov V. S., eds. *Vliyanie tekhnologicheskikh parametrov spekaniya na strukturu i svoystva tverdogo splava VK5 iz SVS-poroshka karbida vol'frama* [The influence of technological parameters of sintering on the structure and properties of a solid VK5 alloy made of SHS powder of tungsten carbide]. *Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya = Proceedings of universities. Powder metallurgy and functional coatings*, 2013, no. 3, pp. 21.

31. Kreymer G. S. *Prochnost' tverdykh splavov* [Strength of hard alloys]. 2th ed. Moscow, Metallurgiya Publ., 1971. 247 p.

Информация об авторах / Information about the Authors

Алимжанова Алия Маргулановна, кандидат технических наук, старший научный работник, РГП Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан, г. Алматы, Республика Казахстан, e-mail: aliyuchca@mail.ru

Aliya M. Alimzhanova, Cand. of Sci. (Engineering), Senior Researcher, RSE National Center on Complex Processing of Mineral Raw Materials of the Republic of Kazakhstan, Almaty, Republic of Kazakhstan, e-mail: aliyuchca@mail.ru

Еремеева Жанна Владимировна, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий, Национальный исследовательский университет «МИСИС», г. Москва, Российская Федерация, e-mail: eremeeva-shanna@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-1790-5004

Zhanna V. Eremeeva, Dr. of Sci. (Engineering), Professor, Professor of the Department of Powder Metallurgy and Functional Coatings, National Research University MISIS, Moscow, Russian Federation, e-mail: eremeeva-shanna@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-1790-5004

Ножкина Алла Викторовна, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры литейных технологий и художественной обработки материалов, Национальный исследовательский университет «МИСИС», г. Москва, Российская Федерация, e-mail: nozhkina.av@misis.ru

Alla V. Nozhkina, Dr. of Sci. (Engineering), Professor, Professor of the Department of Foundry Technology and Artistic Processing of Materials, National Research University MISIS, Moscow, Russian Federation, e-mail: nozhkina.av@misis.ru

Левина Вера Васильевна, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов, Национальный исследовательский университет «МИСИС», г. Москва, Российская Федерация, e-mail: vlevina@misis.ru

Vera V. Levina, Dr. of Sci. (Engineering), Professor, Professor of Functional Nanosystems and High-Temperature Materials Department, National Research University MISIS, Moscow, Russian Federation, e-mail: vlevina@misis.ru

Ниткин Николай Михайлович, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры материаловедения, Московский политехнический университет, г. Москва, Российская Федерация, e-mail: kolia-msk@yandex.ru

Nikolay M. Nitkin, Cand. of Sci. (Engineering), Associate Professor, Associate Professor of the Department of Materials Science, Moscow Polytechnic University, Moscow, Russian Federation, e-mail: kolia-msk@yandex.ru

Орлов Вадим Леонидович, кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры иностранных языков, Московский политехнический университет, г. Москва, Российская Федерация, e-mail: vadimorlov67@mail.ru

Vadim L. Orlov, Cand. of Sci. (Engineering), Senior Lecturer of the Department of Foreign Languages, Moscow Polytechnic University, Moscow, Russian Federation, e-mail: vadimorlov67@mail.ru